

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/019695 A1

(51) 国際特許分類: A23J 3/16, A23L 1/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010895

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-249054 2002 年 8 月 28 日 (28.08.2002) JP
特願2003-301089 2003 年 8 月 26 日 (26.08.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 不二製油株式会社 (FUJI OIL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒542-0086 大阪府 大阪市 中央区西心斎橋 2 丁目 1 番 5 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 石本 京子 (ISHI-MOTO, Kyoko) [JP/JP]; 〒598-8540 大阪府 泉佐野市 住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内 Osaka (JP). 齋藤 努 (SAITO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波郡谷和原村 絹の台 4 丁目 3 番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 Ibaraki (JP). 桐山 俊夫 (KIRIYAMA, Toshio) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波郡谷和原村 絹の台 4 丁目 3 番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 Ibaraki (JP). 岩

岡 栄治 (IWAOKA, Eiji) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波郡谷和原村 絹の台 4 丁目 3 番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 Ibaraki (JP). 吉田 昌子 (YOSHIDA, Masako) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波郡谷和原村 絹の台 4 丁目 3 番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACIDIC SOY PROTEIN GEL FOODS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 大豆たん白の酸性ゲル状食品及びその製造法

(57) Abstract: It is intended to provide acidic gel foods containing soy protein to diversify means of taking soy protein in daily eating habits. Using the acid-soluble soy protein as specified in the description, an aqueous solution or an alcohol-containing aqueous solution of the protein is adjusted to pH 3 to 4.5. Then an acid having 2 or more acid groups per molecule or its salt or a salt of another acid or the like is added thereto and the mixture is heated to form a gel. Thus, acidic gel foods involving a jelly-like food favorable as a food can be obtained.

(57) 要約: 本発明は、食生活において大豆たん白の摂取のバラエティーを広げる、大豆たん白を含む酸性のゲル状の食品を提供することを目的とする。本文に規定の酸性可溶大豆たん白を用い、たん白の水溶液またはアルコール含有水溶液を pH を 3 ~ 4.5 とし、これに 1 分子内に 2 つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加またはそれ以外の酸の塩の添加等を行った上、加熱処理してゲルを形成させ、食品として好ましいゼリー的な食品を含む、酸性のゲル状食品を得る。

WO 2004/019695 A1

明 細 書

大豆たん白の酸性ゲル状食品及びその製造法

技術分野

- 5 本発明は、大豆たん白を含む食品に関し、特に食生活でのたん
白摂取の巾を広げる、大豆たん白を含む酸性のゲル状食品、なか
でもゼリー状のゲル食品及びその製造法に関するものである。

背景技術

- 大豆たん白は、古くから優れた食品たん白源として利用される
ばかりでなく、乳化力、ゲル形成力などの様々な機能特性を備え
10 ていることから食品素材あるいは食品改質素材として、食肉製品、
水産練り製品、惣菜、パン、製菓、飲料用素材に幅広く用いられ
ている。また最近では大豆たん白が血中コレステロールを減少さ
せること等が明らかになり、その栄養生理機能が着目されるよう
15 になってきた。

- しかしながら、大豆たん白を積極的に摂取するには、これまで
豆腐や揚げ、納豆など所謂「おかず」に相当する食品ばかりであ
った。一部プロテインパウダーやプロテインバーのようなタイプ
の食品も見られるが、いずれも中性域の食品であり、例えば果汁
20 と組み合わせた酸性域のデザート的な食品は見られず、食する場
面は限定されていた。デザート的な食品の中でも、ことにゼリー
はその食感や喉越しも楽しむことのできる形態であり、飲料とは
違った食シーンを提供することができる。

- 大豆たん白のゲル化性を利用した食品は、前述の豆腐やそれ以
25 外にも湯葉、凍り豆腐なども含まれ、古くから伝統的に食されて
いる。大豆たん白のゲルは食感、物性及び栄養面等で、乳や卵を

起源とした他のたん白素材のゲルやカラギーナン、寒天などの多糖類のゲルとは異なった特徴を有している。しかしながら、豆腐などの伝統食品はいずれも中性域から低酸性域（すなわち大豆たん白の等電点以上のpH）での大豆たん白のゲル化性を利用した

5 食品であり、酸性域（等電点以下の）での大豆たん白のゲル化性を利用した食品（例えば、果汁と組み合わせたデザート的なゲル状食品など）は見られないのが現状である。

一般的な大豆たん白は、中性域で優れたゲル化性を有しているが、酸性域ではゲル化性を発揮しない。これは次のような理由による。中性域では大豆たん白は溶解するためゲル化性を発揮するが、pH 4.6未満のいわゆる酸性食品（非特許文献1）のpH域（pH 3.0～4.5）では、大豆たん白は溶解しにくいため、ゲル化性を発揮できない。これは酸性食品のpHが大豆たん白の等電点（pH 5付近）あるいは等電点近傍であるためである。こ
10 のため大豆たん白を効率良く摂取でき、高濃度に大豆たん白を含む加工食品の多くは、上記のように何れも中性或いは、微酸性のものに限られた。大豆たん白の酸性域でのゲル化性を利用した大豆たん白食品は、大豆たん白の摂取の巾を広げ多様性を付与するものとして大いに期待されていた。

20 酸性食品への大豆たん白の利用に関する従来技術は、主に酸性飲料の製造に際し、酸性域での大豆たん白の凝集・沈殿を防ぐことを目的にしたものが多い。例えば、ペクチンなどの安定剤（特許文献1）やHLB 13以上のショ糖脂肪酸エステルなど乳化剤の添加（特許文献2）、大豆たん白の等電点通過による凝集を抑制する
25 方法（特許文献3、特許文献4）などが知られている。しかしながら、これら方法ではたん白自体を溶解状態にするわけで

はない。このためたん白素材そのものの乳化力、ゲル形成力などの機能特性は期待できず、ましてや透明感を有するものは得られないため、応用される食品タイプも限られる。また、等電点通過によるたん白の凝集を最小限にするにはたん白濃度を低濃度に

5 する必要がある。

このように、大豆たん白の酸性域でのゲル化性を利用した大豆たん白食品は、潜在的な需要は大きいにも関わらず、大豆たん白が酸性域で溶解しにくく、従って大豆たん白をゲル化させる方法が見出されていなかったため、これまでに得られていないのが実情である。

本発明は、栄養的に優れた大豆たん白を摂取するにおいて、食生活のバラエティーを広げる、大豆たん白の酸性域でのゲル化性を利用した大豆たん白のゲル状食品、なかでもゼリー状食品の提供、及びその製造法を提供しようとするものである。

15 参考文献

〈非特許文献 1〉柴崎勲監修：「殺菌・除菌応用ハンドブック」、SCIENCE FORUM、昭和 60 年発行。p. 28

〈特許文献 1〉特開昭 54 - 52754

〈特許文献 2〉特公昭 59 - 41709

20 〈特許文献 3〉特開平 7 - 16084

〈特許文献 4〉特開 2000 - 77

〈特許文献 5〉WO 02 / 67690

発明の開示

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、後述する酸性可溶大豆たん白を用いて、高濃度に大豆たん白を含んだ栄養価の高い、且つ好ましい食感の酸性のゲル状食品が得られること、得られたゲ

ルが再加熱によっても溶解しない熱不可逆性であること、凍結融解によっても離水しないことを見出し、さらにそのゲル化条件をたん白濃度、pH、塩類の種類及び濃度、加熱温度、加熱時間、添加物等について詳細に検討することにより、遂に本発明を完成

5 ずるに至った。本発明は、酸性可溶大豆たん白を含む酸性の水溶液又は含アルコール水溶液をそのまま、或いはpHの調整、塩もしくは酸の添加、又はアニオン性高分子の添加のいずれかを単独で或いは組み合わせて行った後、加熱することである大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法及びそうして得られるゲル状食品
10 に関するものである。

本発明に言う酸性可溶大豆たん白は、pH 3.0～4.5のいずれかのpHでの溶解率が80%以上的大豆たん白であり、製造方法は特に限定されないが例えば、大豆たん白を含む溶液において、(a)該溶液中の原料たん白由来のポリアニオン物質を除去
15 するか不活性化処理、(b)該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の(a)、(b)いずれか若しくは両方の処理を行った後、該たん白の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度で該たん白溶液を加熱する事により得られる。なお、ここで溶解率とは、たん白粉末をたん白分が5.0重量%になるよう
20 うに水に分散させ十分攪拌した溶液を、必要に応じてpHを調整した後、10,000G×5分間遠心分離した上清たん白の全たん白に対する割合をケルダール法、ローリー法等のたん白定量法により測定したものである。

即ち本発明は、

25 (1) 酸性可溶大豆たん白を4～20重量%含むpH 3.0～4.5の水溶液又は含アルコール水溶液をそのまま、或いは(A)

溶液を pH 3.0 ~ 4.5 に調整する処理 (B) 1 分子内に 2 つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加する処理、(C) B 以外の酸の塩を添加する処理、(D) アニオン性高分子を添加する処理、の (A)、(B)、(C)、(D) いずれか一つ以上の処

5 理を行った後、加熱する事を特徴とする大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(2) 酸性可溶大豆たん白が、pH 4.5 以下での溶解率が 90 % 以上である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(3) (B) に規定の酸またはその塩の添加量が 0.1 ~ 10 mM である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(4) (C) に規定の塩の添加量が 5 ~ 200 mM である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(5) アニオン性高分子の添加量が対たん白 2 ~ 30 重量% である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

15 (6) 加熱が、60℃ 以上かつ 10 分以上である (1) 記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法、

(7) (1) ~ (6) 記載の製造法で得られる酸性のゲル状食品、に関するものである。

図面の簡単な説明

20 図 1 酸性可溶大豆たん白と分離大豆たん白の溶解率を示す図である。

図 2 酸性可溶大豆たん白と分離大豆たん白のゲル破断荷重を示す図である。

図 3 酸性可溶大豆たん白と乳清たん白の溶解率を示す図である。

25 図 4 酸性可溶大豆たん白と乳清たん白のゲル破断荷重を示す

図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の好ましい態様を記載する。本発明に用いる酸性可溶大豆たん白とは、 pH 3.0～4.5 いずれかの pH での溶解率が 80 % 以上のものであれば良い。

この酸性可溶大豆たん白は例えば、特許文献 5 の方法により得られる。すなわち、大豆たん白質を含む溶液において、(a) 該溶液中の原料たん白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化処理、(b) 該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の (a)、(b) いずれか若しくは両方の処理を行った後、該たん白質の等電点の pH より酸性域である pH 2.3～4.3 に調整し、100℃を越える温度で該たん白質溶液を加熱する。加熱後の溶液は pH 4.5 以下であればよく、一旦乾燥して粉末化したものを再溶解して用いてもよい。(b) のポリカチオン物質は、キトサンが例示される。(a) のポリアニオン物質の除去若しくは不活性化処理は、フィチン酸の除去若しくは不活性化が例示される。このフィチン酸の除去若しくは不活性化処理は、フィターゼを作用させる処理、又は 2 価以上の金属イオンを添加することの、いずれか若しくは両方を行うことが例示される。たん白質の等電点の pH より酸性域で、100℃を越える温度での加熱は、例えばスチームインジェクション方式により行えばよい。

この方法によれば、 pH 4.5 以下での溶解率が 90 % 以上で、かつ 600 nm での透過率 (たん白 5 重量 % 溶液) が 20 % T 以上であり、0.22 M / TCA 可溶化率が 20 % 以下である、グロブリンを主成分とする酸性可溶の大豆たん白が調製可能である。ここで、透過率とはたん白粉末をたん白質分が 5.0 重量 %

になるように水に分散させ十分攪拌した溶液を、必要に応じて pH を調整した後、分光光度計（日立社製：U-3210 自記分光光度計）にて 1 cm セルを使用し 600 nm での透過率（%T）を測定したものである。また、TCA 可溶化率（%）とはたん白

5 質の分解率の尺度であり、たん白粉末をたん白質分が 1.0 重量%になるように水に分散させ十分攪拌した溶液に対し、全たん白に対する 0.22 M トリクロロ酢酸（TCA）可溶性たん白の割合をケルダール法、ローリー法等のたん白定量法により測定したものである。しかし、本発明における酸性可溶大豆たん白は、

10 先に述べたように pH 3.0 ~ 4.5 のいずれかの pH で溶解率が 80 % 以上であればよく、その透明性についても特に問わない。

本発明における酸性可溶大豆たん白の分子は、pH 4.5 以下の溶液において、等電点以下であるためにプラスの表面電荷を帯びている。このため分子間には、分子表面の正電荷による静電

15 的反発力が働く。同時に分子間には、分子の疎水性部位間に作用する疎水性引力も働く。酸性可溶大豆たん白のゲル化は、この静電的反発力と疎水性引力とのバランスにより制御される。すなわち静電的反発力が弱まると疎水性の引力が強くなり作用し、たん白分子が互いに絡み合いゲルの網目構造を形成しこれを加熱処

20 理する事でゲル化する。

静電的反発力を弱めるには、溶液の pH をたん白の等電点に近づけて分子表面の正電荷を小さくするか、溶液のイオン強度を強くし電的反発力を遮蔽すればよい。溶液の pH 調整または塩（後述の「1 分子内に 2 つ以上の酸基を有する酸の塩」を除く）

25 の添加は、こうした目的に適う。但し、pH が 3.0 より低い場合は、pH 3.0 以上になるよう pH 調整が必須であるが、pH

3. 0 ~ pH 4. 5 の場合は必ずしも必要ではない。目的とするゲル物性を得るために必要であれば、pH 3. 0 ~ 4. 5 の範囲内でさらに pH を調整すればよい。pH 3. 0 ~ 4. 3 の範囲であれば、たん白濃度を上げて凝集を起こしにくいためさらに好

5 ましい。

或いは又ゲルの網目構造形成には、正電荷を帯びたたん白分子どうしを解離状態にある酸基を 2 つ以上もつアニオンで架橋する事も有効である。1 分子内に 2 つ以上の解離した酸基を有する酸またはその塩、又はアニオン性高分子の添加がこれに該当する。

10 又、アニオン性高分子自体のゲル化能の有無は問わない。

ゲル化の因子としてはこの他に溶液中のたん白濃度もある。たん白濃度が高い程ゲルの網目構造が形成しやすいためゲル化が容易になり、又破断荷重の大きなゲルになる。例えば本発明においてたん白濃度が 1 2 % で pH が 3. 0 であれば、そのまま加熱
15 するだけでも破断荷重が 2 5 g f / cm² 以上のゲルが得られるが、たん白濃度が 5 % で pH が 3. 0 の場合そのままではゲル化しない。しかしこの場合も pH を等電点に近づけたり、例えば pH を 4. 5 近くまで上げたり（処理 A）、或いは pH 3. 5 に上げ塩化ナトリウムを 1 0 0 m M になるように添加して（処理 A と処理
20 C の組み合わせ）加熱することで同じく 2 5 g f / cm² 以上のゲルが調製できる。つまり、たん白濃度が低くても、（A）処理、（B）処理、（C）処理又は（D）処理のいずれか一つ以上の条件を組み合わせることによりゲル化する。なおゲル化に必要な各処理の最適な範囲は、このたん白濃度に応じて変動する。また、
25 酸性可溶大豆たん白の製法の違いや製造ロットによっても若干ずれる場合もあるが、この場合も各処理によりゲル化が促進され

るのはやはり同じである。

以下に、ゲル化に好適なたん白濃度、pHと、1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩、それ以外の酸の塩、又はアニオン性高分子の添加量について述べる。たん白濃度は、固形分

5 4～20重量%の範囲であり、6～18重量%の範囲がゲル化がより容易で好ましい。4%以上であれば、(A)～(D)のいずれか一つ以上の条件を組み合わせることで、破断荷重が25 gf/cm²以上のゲルが調製できる。高濃度の場合はたん白溶液の粘度が上昇するが、フードカッター等を使ってペーストを調製し、
10 そのペーストを脱泡してから加熱操作をすれば容易である。しかし、20重量%より上では、たん白溶液もしくはペーストの粘度が著しく高くなるためその後の作業性が悪くなる。

処理(B)における「1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩」とは、より明確には本発明のたん白を含む溶液中で
15 「1分子内に2つ以上の解離した酸基を有する酸またはその塩」と言い換えることができる。これは先に述べたように、これらの酸または塩はいわば2つ以上のマイナスに荷電した手で、プラスに荷電したたん白どうしをつなぐ(架橋する)ことによりゲル化を促進するからである。つまり、少なくとも2つ以上の酸基が解
20 離しマイナスに荷電している必要がある。これを数値で表現すると、第二解離定数(25℃における) pK_2 が4以下の酸またはその塩である。

これら1分子内に2つ以上の解離した酸基を有する酸またはその塩は、食品に使用できるものなら特に限定はないが、典型的
25 には、トリポリリン酸、硫酸、ヘキサメタリン酸、ポリリン酸、フィチン酸等及びその塩が挙げられ、その添加量として、0.1～1

0 mMが適当で、より好ましくは、0.5～5.0 mMの添加が良い。
しかし、例えばクエン酸は酸基を3つ有するが、 pK_2 が4.3
であり、本発明のたん白溶液中では1つの酸基しか解離していな
い。このためクエン酸はたん白どうしを架橋する働きはなく、こ

5 こでいう酸には該当しない。

処理（C）における塩（「1分子内に2つ以上の解離した酸基
を有する酸の塩」は除く）のゲル化に適した濃度は5～200 mM
であり、より好ましくは、10～100 mMである。100 mMを
超えると塩による呈味が強くなるため、風味付けに工夫を要する。
10 なお、ここでの塩とは、前述の「1分子内に2つ以上の解離した
酸基を有する酸またはその塩」の塩を除くもので、食品に使用で
きるものなら特に限定はない。ナトリウム、カリウムなど一般的
な塩が使用可能で、アニオンにもカチオンにも特に制限はなく、
弱酸の塩、強酸の塩いずれも可能である。例えば塩化ナトリウム
15 や塩化カリウム、リン酸ナトリウム（リン酸の pK_2 は7.2）
等が挙げられる。又、特に弱酸の塩の場合はpHをアルカリ側に
調整する効果もある。例えば先のクエン酸の塩やグルコン酸の塩
等がこれにあたる。

処理（D）におけるゲル化に適したアニオン性高分子の添加量
20 は、たん白100重量部に対して2～30重量％であり、好まし
くは5～25重量％である。ただし、種類により添加量の最適値
が異なる。アニオン性高分子には、食品に使用できるものなら特
に限定はないが、ペクチンや水溶性大豆多糖類などの天然高分子
性のポリアニオンが好適に用いられる。

25 酸性可溶大豆たん白の溶液は、含アルコール水溶液でも良い。
アルコール含量は0.5～20重量％、好ましくは18重量％以

下が食品としては適当なアルコール濃度である。アルコールは食品に使用でき、酸性可溶大豆たん白が溶解するものなら特に限定はないので、各種アルコールを好適に用いることができる。

本発明における酸性可溶大豆たん白を含む水溶液または含アルコール水溶液とは、外層が水であり油脂を内層に含む o/w 型の乳化物も含む。即ち乳化液又は含アルコール乳化液であっても問題ない。乳化液及び含アルコール乳化液に含まれる油脂としては、食用のものであれば特に制限はない。油脂の量についても特に制限はないが、エネルギーバランスを考慮すれば、全エネルギーの 10 1 ~ 50 %、特に 1 ~ 30 % となる量が好ましい。また、乳化は定法の高圧ホモゲナイザー等による均質化処理で行えばよく、その際乳化剤を使用しても、乳化剤を使用せず酸性可溶大豆たん白自身の乳化力によってもかまわない。こうして得られた乳化物は白濁してはいるが、ゲル化性は維持している。また得られた乳化 15 ゲルも白濁しており、ムースやババロア様の滑らかな舌触りや軽い食感が特徴である。

加熱は、60℃以上で、好ましくは70℃以上で行うのがよい。加熱時間は10分以上で好ましくは20分以上がよい。長い程、破断荷重の大きい強いゲルになるが、通常作業性を考慮すると20 20 時間以内が適当である。またレトルト加熱でも可能である。こうして得られたゲルは、破断荷重が25 gf/cm²以上の保形性のあるゲルであり、ゲル化条件を変えることで、市販のプリン、ゼリー、ババロア、絹ごし豆腐などの軟らかい食感のものから、コンニャクゼリー、グミなどの弾力あるものまで、目的に応じて調 25 製可能である。

本発明のゲルは、加熱によってゲル化する所謂ヒートセットの

ゲルであり、再加熱（ボイル加熱、あるいはレトルト加熱）によっても融解しない熱不可逆性ゲルである。さらに凍結解凍によってもゲルの離水は生じない。こうした機能的な長所以外にも、たん白を高濃度を含むため栄養的にも優れている。これらは、一般的に知られているゲル化剤、例えば寒天、カラギーナン、ゼラチンなどの熱可逆性ゲル化剤には見られない、優れた特徴である。

又、食品グレードで市販されており、かつ同じ酸性で可溶なたん白素材の代表として乳清たん白がある。乳清たん白も同じく酸性で加熱によりゲル化するが、本発明の酸性可溶大豆たん白によるゲルと比べると、同じたん白濃度であっても弱く弾力ないゲルしか得られない。本発明の酸性可溶大豆たん白のゲルは、耐熱性、耐酸性を有し、且つバラエティに富んだ食感に調製可能な、植物性たん白の新しいゲルである。

本願発明のゲル状食品は、酸性可溶大豆たん白自体がゲル化する事で生成され、ゲル化に格別の増粘剤やゲル化剤を必要としない。もちろん、寒天やゼラチンといったゲル化剤、ローカストビーンガムやグアーガムといった増粘剤を食感の多様化等を目的に併用を行うことも可能である。また、本願発明によるゲル状食品は、油脂を含む乳化ゲルでない場合、酸性で溶解性の高い大豆たん白を用いたことで、豆腐やプリンといった不透明なゲル食品でなく、ゼリーのような透明感のあるゲル食品が得られることも特徴である。しかし、本発明によりプリンのような透明性の乏しいゲル状食品を作製することは何の問題もない。

また、本発明のゲルには、一般に酸性の食品、飲料に用いられる風味剤、果汁、甘味料、フレーバー等を用いることができる。

〈破断荷重〉

本発明で用いる破断荷重は、ゲルの強さの尺度であり T e x o G r a p h (日本食品開発研究所株式会社)を用いて測定した。測定は厚さ 2 mm のゲルに対し 0.25 cm² の円筒形プランジャーを用いて行った。

5 〈歪み率〉

本発明で用いる歪み率はサンプルの厚さに対する破断点の厚さで表され、くずれにくさの指標となる。歪み率の大きなゲルは弾力があり、小さなゲルは脆い。歪み率の測定は、T e x o G r a p h (日本食品開発研究所株式会社)により厚さ 2 mm のゲルに対し 0.25 cm² の円筒型プランジャーを用いて行った。

10 〈ゲルの透過率〉

本発明で得られたゲルの透過率は、加熱処理前のたん白質の溶液状態で厚さ 1 cm のセルに入れ、各実施例に所定の加熱処理を行いゲル化させたものを、分光光度計にて 600 nm の透過率(% T)を測定した。

15 〈フィチン酸含量〉

フィチン酸およびその塩の含量は、溶液中のフィチン酸含量を Alii Mohamed の方法 (Cereal Chemistry 63, 475, 1986) に準拠して、直接測定することにより求めた。

20 以下実施例により本発明の実施態様を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によってその技術範囲が限定されるものではない。

 〈製造例〉

 〔酸性可溶大豆たん白〕

25 大豆を圧扁し、n-ヘキサンを抽出溶媒として油を抽出分離除去して得られた低変性脱脂大豆(窒素可溶指数(NSI): 91)

5 kg に 35 kg の水を加え、希水酸化ナトリウム溶液で pH 7 に調整し、室温で 1 時間攪拌しながら抽出後、4,000 G で遠心分離しオカラおよび不溶分を分離し、脱脂豆乳を得た。この脱脂豆乳をリン酸にて pH 4.5 に調整後、連続式遠心分離機（デカンター）を用い 2,000 G で遠心分離し、不溶性画分（酸沈殿カード）および可溶性画分（ホエー）を得た。酸沈殿カードを固形分 10 重量％になるように加水し酸沈殿カードスラリーを得た。これリン酸で pH 4.0 に調整後、40℃になるように加温した。この溶液（フィチン酸含量 1.96 重量％／固形分、TCA 可溶化率 4.6％）に固形分あたり 8 unit 相当のフィターゼ（新日本化学工業社製「スミチームPHY」）を加え、30 分間酵素を作用させた。反応後この酵素作用物（フィチン酸含量 0.04 重量％／固形分、TCA 可溶化率は実質的に変化なし）を pH 3.5 に調整して連続式直接加熱処理殺菌装置にて 120℃ 15 秒間加熱処理した。これを噴霧乾燥し酸性可溶大豆たん白粉末 1.5 kg を得た。このたん白の溶解率は 95％、透過率は 60％T であった。この製造例で得た酸性可溶大豆たん白を用いて以降の実施例の実験を行った。

<実験例>

20 大豆たん白のゲル化に及ぼす各因子（たん白濃度、pH、塩濃度、加熱温度、加熱時間）の影響を調べるため以下の実験を行った。製造例で得た、酸性可溶大豆たん白の水溶液を固形分 8～16 重量％、pH 3.5～4.5（20％水酸化ナトリウム溶液にて調整）、塩濃度 0～150 mM、加熱温度 60～90℃、加熱時間 1
25 0～90 分間の範囲で条件を変え、各ゲルサンプルを調製した。ゲルの調製方法を具体的に示すと、例えばたん白濃度 8 重量％、

pH 4.0、塩濃度 50 mM の場合、酸性可溶大豆たん白の固形分 8 重量 % の水溶液を 20 % 水酸化ナトリウム溶液で pH 4.0 に調整し、これに塩化ナトリウムを 25 mM になるよう添加した。均質になるまで攪拌後、80℃の恒温槽中で 30 分間加熱し、流水にて冷却後しゲルサンプルとした。各々のゲルサンプルを前述の Texograph を用いて測定した結果を表 1～表 5 に示した。これらの結果からたん白固形分を上げること、pH を等電点側に近づけること、塩濃度を上げることにより、ゲルの強度が上がり（破断荷重を上昇させる）ゲル化が促進されることが分かる。しかし各処理をゲル化に適した範囲を超えて行くと、たん白が凝集を起こす。例えば pH を等電点まで上げたり、塩濃度を上げすぎると凝集を起こしてしまう。また、たん白濃度を上げたり、各作業を組み合わせで行う場合は、相乗効果が見られることが分かる。加熱温度は 60℃以上であれば良く、好ましくは 70℃以上である。加熱時間は 10 分間以上であればよく、少なくとも 90 分間まで破断荷重が上昇し続けることがわかる。

表 1 たん白濃度とゲル物性

たん白濃度 %	pH	塩濃度 mM	温度 ℃	時間 min	破断荷重 gf/cm ²	歪み率 %	透明性
8	3.5	25	80	30	8	60	T
10	↑	↑	↑	↑	85	70	T
12	↑	↑	↑	↑	204	71	T
14	↑	↑	↑	↑	352	69	T
16	↑	↑	↑	↑	493	61	T

表 2 pHとゲル物性

蛋白濃度 %	pH	塩濃度 mM	温度 °C	時間 min	破断荷重 gf/cm ²	歪み率 %	透明性
8	3.5	50	80	30	26	46	T
↑	3.75	↑	↑	↑	58	48	T
↑	4.0	↑	↑	↑	120	43	T/C
↑	4.5	↑	↑	↑	147	40	C
↑	4.75	↑	↑	↑	凝集		C

表 3 塩濃度とゲル物性

蛋白濃度 %	pH	塩濃度 mM	温度 °C	時間 min	破断荷重 gf/cm ²	歪み率 %	透明性
8	3.75	0	80	30	破断点検出せず		T
↑	↑	25	↑	↑	26	40	T
↑	↑	50	↑	↑	58	48	T
↑	↑	75	↑	↑	108	51	T/C
↑	↑	150	↑	↑	凝集		C

5 表 4 加熱温度とゲル物性

蛋白濃度 %	pH	塩濃度 mM	温度 °C	時間 min	破断荷重 gf/cm ²	歪み率 %	透明性
9	3.75	50	60	30	36	50	T
↑	↑	↑	70	↑	64	54	T
↑	↑	↑	80	↑	66	53	T
↑	↑	↑	90	↑	62	51	T

表 5 加熱時間とゲル物性

蛋白濃度 %	pH	塩濃度 mM	温度 °C	時間 min	破断荷重 gf/cm ²	歪み率 %	透明性
9	3.75	50	80	10	63	48	T
↑	↑	↑	↑	30	65	50	T
↑	↑	↑	↑	60	72	55	T
↑	↑	↑	↑	90	90	53	T

透明性の評価 T : 透明感がある 透過率 10 % T 以上

T/C : 半透明 透過率 1 % T 以上 10 % T 未満

C : 白濁 透過率 1 % T 未満

〔実施例 1〕 高濃度ゲル

製造例で得た酸性可溶大豆たん白をフードカッターにて固形分 14 重量 % のペーストを調製し、これにスクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を 0.03 % とオレンジフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を 0.2 % 添加し均質化し脱泡した。これを耐熱性容器に移し 80 °C の恒温槽中で 30 分加熱した。得られたゲル状食品は透明感があり、食感は適度な弾力を有し好ましいものであった。

10 〔実施例 2〕 pH 調整と塩添加

製造例で得た、酸性可溶大豆たん白の固形分 9 重量 % の水溶液を 20 % 水酸化ナトリウム溶液で pH 3.75 に調整し、これに塩化ナトリウムを 50 mM になるよう添加した。これにスクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を 0.03 % とブルーベリーフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を 0.2 % 添加し均質になるまで攪拌後、耐熱性容器に移し、80 °C の恒温槽中で 30 分加熱した。得られたゲル状食品は、透過率が 40 % T であり透明感があった。スプーンですくうことができ、かつ十分な保形性と適度な弾力を有するゲルであった。

20 〔実施例 3〕 弱酸の塩の添加

製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分 12 重量 % の水溶液をクエン酸ナトリウムで pH 4 に調整し、スクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を 0.02 % とマスカットフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を 0.2 % 添加し均質になるまで攪拌後、耐熱性容器に移し 80 °C の恒温槽中で 1 時間加熱したところ、破断荷重が 120 gf / cm² のゲルが得られた。

〔実施例 4〕 1 分子内に 2 つ以上の酸基を有する酸の添加
製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分 9 重量 % の水溶液を
20 % 水酸化ナトリウム溶液で pH 4 に調製し、これを 2 等分し
一方にヘキサメタリン酸ナトリウム (キシダ化学株式会社) を 1 .
5 4 mM になるよう添加し、他方に 50 % フイチン酸溶液 (キシダ
化学株式会社) を 1 . 0 mM になるよう添加し、均質になるまで攪
拌した。これらを耐熱性容器に移し 80 °C の恒温槽中で 1 時間加
熱したところ、前者は破断荷重が 90 gf / cm² のゲルが、後者
は 95 gf / cm² のゲルが得られた。得られたゲルは、ともに透
10 明感があり、適度な弾力を有していた。

〔実施例 5〕 ポリアニオンの添加
製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分 7 重量 % の pH 3 . 5
の水溶液に、アニオンポリマーである水溶性大豆多糖類 (ソヤフ
ァイブ ; 不二製油株式会社) を 0 . 15 % になるように添加し、
15 均質になるまで攪拌した。これを耐熱性容器に移し 80 °C の恒温
槽中で 1 時間加熱したところ、破断荷重が 90 gf / cm² のゲル
が得られた。得られたゲルは透明感があり、適度な弾力を有し好
ましい食感であった。

〔実施例 6〕 弱酸の塩の添加 (加熱による pH 変化)
20 製造例で得た酸性可溶大豆たん白の固形分 5 重量 % の pH 3 . 5
の水溶液に、クエン酸カルシウムを 20 mM になるように添加し
攪拌した。このときクエン酸カルシウムは白い沈殿物として溶解
せず残っていた。これを耐熱性容器に移し 80 °C の恒温槽中で 1
時間加熱したところ、破断荷重が 27 gf / cm² のゲルが得られ、
25 加熱によりクエン酸カルシウムが溶解し、pH が上昇したためゲ
ルの pH は 4 . 3 であった。得られたゲルは、透明感があり、ス

プーンですくうことができ、かつ十分な保形性を有するゲルであった。

〔実施例 7〕 乳化ゲル

製造例で得た、酸性可溶大豆たん白を 1 2 重量 %、パーム油 1 2 重量 %、ヨーグルトフレーバー 0. 2 重量 %、スクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社） 0. 0 1 重量 % になるように調整した混合物をフードカッターで混合乳化した。得られた乳化液（pH 3. 5）を脱泡後、耐熱性容器に移し 8 0 ℃ の恒温槽中で 3 0 分加熱処理したところ、破断荷重が 1 2 5 g f / cm² の白濁したゲルが得られた。滑らかなムース様の好ましい食感であった。

〔実施例 8〕 アルコール含有ゲル

市販の白ワイン（アルコール分 1 1 ~ 1 2 %）に製造例で得た酸性可溶大豆たん白を固形分 9 重量 % になるよう溶解させ、これを 2 0 % 水酸化ナトリウム溶液で pH 3. 9 に調整し、これにスクラロース（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を 0. 0 3 % になるように添加した。耐熱性容器に移した後 8 0 ℃ の恒温槽中で 1 時間加熱した。得られたゲルは、白ワインの透明性を維持した透明感あるものであった。食感は適度な弾力と崩れやすさがあり好ましいものであった。

20 〔実施例 9〕 多糖類の併用

製造例で得た酸性可溶大豆たん白を用いて実験例と同様に、たん白の固形分 9 重量 %、pH 3. 7 5、塩化ナトリウム濃度が 5 0 mM のたん白溶液を調製した。これを 2 分し、一つにはローカストビーンガム（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を 0. 4 %、一つにはグルコマンナン（レオレックス R S 清水化学株式会社）を 0. 6 % 添加し十分攪拌を行い溶解させた。これらを各々、耐

熱性容器に移し、80℃の恒温槽中で30分加熱した。得られたゲル状食品は、実験例で得られた多糖類を添加しないゲルと同様に、どちらも透明感があった。ローカストビーンガムを添加したほうは破断荷重103 gf/cm²、歪率73%、グルコマンナンを添加したほうは破断荷重112 gf/cm²、歪率65%と、いずれも食感の実験例で得られたゲル状食品（破断荷重66 gf/cm²、歪率53%）に比べ弾力性と固さが増した。またローカストビーンガムを添加したほうは歯切れがよくなり、一方、グルコマンナンを添加したほうは、やや餅っぽい食感が付与された。このように多糖類の添加により食感に変化をもたすことができた。

〔実施例10〕 糖の添加

製造例で得た酸性可溶大豆たん白をフードカッターにて固形分14重量%のペーストを調製し、これに果糖ぶどう糖液糖（日本コーンスターチ株式会社）を16%とオレンジフレーバー（アイ・エフ・エフ日本株式会社）を0.2%添加し均質化し脱泡した。これを耐熱性容器に移し80℃の恒温槽中で30分加熱した。得られたゲル状食品は、破断荷重461 gf/cm²、歪率71%で、実施例1で得られたゲル状食品（破断荷重352 gf/cm²、歪率69%）より弾力ある歯切れのよい食感に改善された。透明感も糖を入れることで増した。

〔比較例1〕 市販の分離大豆たん白

市販の分離大豆たん白（フジプロE：不二製油株式会社）の酸性での溶解率およびゲルの破断荷重を測定した。ゲルはフードカッターにて分離大豆たん白と水を混合、脱泡し得られた固形分14重量%のペーストを、リン酸でpH3.5に調整した。これをケ

ーシングチューブに移し変え 80℃の恒温槽中で 30 分加熱した。結果を図 1、2 に示した。溶解率は 17%と低く、かつゲルも破断点が検出できない程度の弱いゲルであった。これは pH を 3.0 から 4.5 の範囲で pH 調整を行ったり、或いは塩化ナトリウムを 200 mM まで添加しても同様にゲル化しないか、又は凝集を起こした。

〔比較例 2〕 市販の乳清たん白

市販の乳清たん白の酸性での溶解率およびゲルの破断荷重を測定した。乳清たん白分離物 (WPI) として、PROVON 190 (日成共益株式会社)、Carbelac Isolac (日成共益株式会社)、乳清たん白濃縮物 (WPC) として、サンラクト N5 (太陽化学株式会社)、エンラクト HG (日本新薬株式会社)、ミルプロ L-1 (三栄源エフ・エフ・アイ株式会社) について検討を行った。方法及びゲル化の条件(たん白濃度、pH)は比較例 1 と同様に行った。結果を図 3、4 に示した。溶解率はミルプロ L-1 を除き 90%以上であり酸性可溶大豆たん白と同様に溶解していることが示された。しかし、WPC はいずれもゲル化しなかった。WPI はゲルを形成したものの、破断荷重が 50 - 70 gf/cm²、歪率が 30 - 40%であり、酸性可溶大豆たん白のゲル(破断荷重 340 gf/cm²、歪率 69%) に対し非常に弱く、かつぼそついた好ましくない食感であった。

また、PROVON 190 に対し、pH を 3.0 から 4.5 の範囲で pH 調整を行ったところ、pH 3.6 より上では凝集を起こした。pH 3.6 以下の場合にはゲル化をするものの、塩化ナトリウムを 200 mM まで添加してもゲルの破断荷重、食感に著しい改良が見られず、弱くもろいゲルのままであった。

産業上の利用可能性

本発明は、従来にない酸性の大豆たん白によるゲル状食品を、なかでも食感や喉越しも楽しむことができるゼリー状食品を提供することである。本発明のゲル状食品は、大豆たん白を高濃度に
5 含む栄養価の高い植物性のゲル状食品であり、またゲル化条件を変えることで、食感に変化が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 酸性可溶大豆たん白を4～20重量%含むpH3.0～4.5の水溶液又は含アルコール水溶液をそのまま、或いは(A)
5 溶液をpH3.0～4.5に調整する処理(B)1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加する処理、(C)B以外の酸の塩を添加する処理、(D)アニオン性高分子を添加する処理、の(A)、(B)、(C)、(D)いずれか一つ以上の処理を行った後、加熱する事を特徴とする大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。
- 10 2. 酸性可溶大豆たん白が、pH4.5以下での溶解率が90%以上である請求項1記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。
3. (B)に規定の酸またはその塩の添加量が0.1～10 mM
15 である請求項1記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。
4. (C)に規定の塩の添加量が5～200 mMである請求項1記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。
5. アニオン性高分子の添加量が大たん白2～30重量%である請求項1記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。
- 20 6. 加熱が、60℃以上かつ10分以上である請求項1記載の大豆たん白の酸性ゲル状食品の製造法。
7. 請求項1～6記載の製造法で得られる酸性のゲル状食品。

1/1

図 1

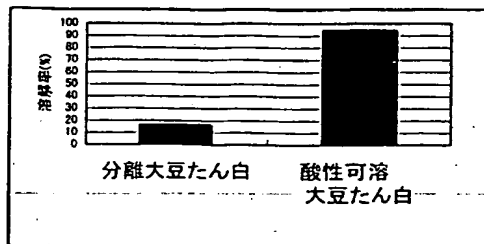


図 2

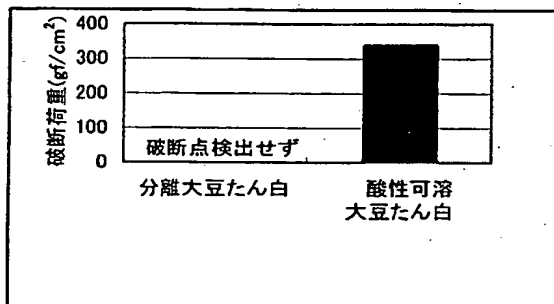


図 3

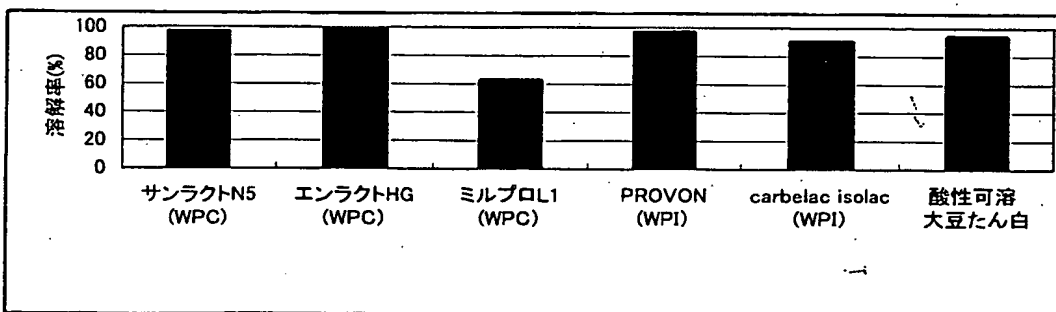
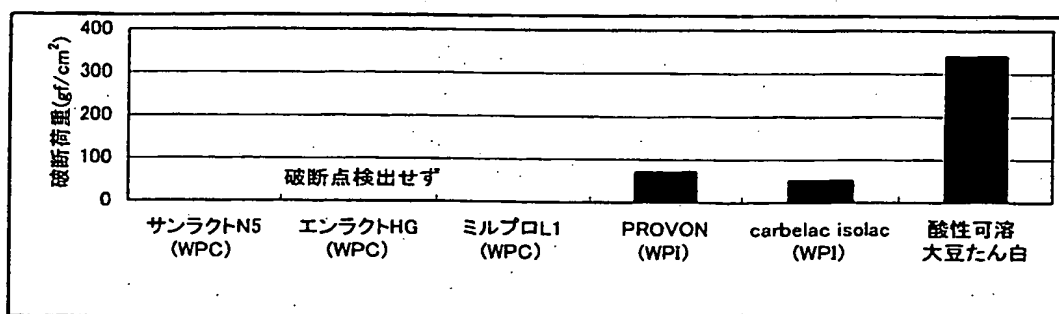


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A23J3/16, A23L1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ A23J3/16, A23L1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02/067690 A1 (FUJI SEIYU KABUSHIKI KAISHA), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text; particularly, page 27, lines 13 to 23; example 11 & EP 1364585 A1	1-7
A	US 4957764 A (MORINAGA MILK CO., LTD.), 18 September, 1990 (18.09.90), Full text & EP 334466 A & JP 1-231857 A	1-7
A	JP 11-98960 A (FUJI SEIYU KABUSHIKI KAISHA), 13 April, 1999 (13.04.99), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2003 (12.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10895

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-346668 A (FUJI SEIYU KABUSHIKI KAISHA), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text (Family: none)	1-7
A	US 5597607 A (FUJI SEIYU KABUSHIKI KAISHA), 28 January, 1997 (28.01.97), Full text & EP 666034 A1 & JP 7-236427 A	1-7
A	JP 58-47451 A (Toshiyuki OTA), 19 March, 1983 (19.03.83), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' A23J 3/16, A23L 1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' A23J 3/16, A23L 1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	WO 02/067690 A1 (不二製油株式会社) 2002.09.06 全文、特に、 第27頁第13-23行、実施例11参照 & EP 1364585 A1	1-7
A	US 4957764 A (MORINAGA MILK CO LTD) 1990.09.18 全文 & EP 334466 A & JP 1-231857 A	1-7
A	JP 11-98960 A (不二製油株式会社) 1999.04.13 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-346668 A (不二製油株式会社) 1999.12.21 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 淳子

4N

8115

電話番号 03-3581-1101 内線 3403

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5597607 A (FUJI SEIYU KK) 1997.01.28 全文 & EP 666034 A1 & JP 7-236427 A	1 - 7
A	JP 58-47451 A (太田敏行) 1983.03.19 全文 (ファミリーなし)	1 - 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.